

**SOLUTIONS COLLOIDALES CONCENTREES DE PARTICULES  
MONOCRISTALLINES NON AGREGUEES D'OXYDES DE METAUX, LEUR  
PROCEDE DE PREPARATION ET LEUR APPLICATION A L'OBTENTION DE  
FILMS.**

**Publication number:** FR2681534 (A1)

**Publication date:** 1993-03-26

**Inventor(s):** MURIELLE CHATRY; MARC HENRY; CLEMENT IN  
MARTINSANCHEZ

**Applicant(s):** RHONE POULENC CHIMIE [FR]

**Classification:**


- international: **B01J13/00; C01B13/32; C03C1/00; C09D1/00; C09J1/00;  
B01J13/00; C01B13/32; C03C1/00; C09D1/00; C09J1/00;**  
(IPC1-7): B01J13/00; B01J13/16; C01G1/02; C09D1/00;  
C09J1/00


- European: B01J13/00; C01B13/32; C03C1/00D4; C09D1/00; C09J1/00


**Application number:** FR19910011633 19910920


**Priority number(s):** FR19910011633 19910920


**Also published as:**

 FR2681534 (B1)

 KR0139483 (B1)


 JP7501973 (T)


 WO9305875 (A1)


 EP0627960 (A1)


more >>

**Cited documents:**

 US4060511 (A)

 JP63257132 (A)

 JP3177304 (A)

 JP62255438 (A)

**Abstract of FR 2681534 (A1)**

Colloidal solutions concentrated in a non aqueous solvent of monocrystalline and aggregated particles having a hydrodynamic diameter from 2 to 10 nm, of oxides of metals M of the groups 1b to 7b,8 and lanthanides, complexed by a ligand susceptible of complexing said metals in the form of alcoxides particularly. Said solutions are obtained by complexing, by the ligand, the alcoxide of metal M in non aqueous solvent medium, hydrolysis and polycondensation by means of a strong acid and heating. Utilization of said solutions to the production of oxide films.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :

2 681 534

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

91 11633

⑤1 Int Cl<sup>5</sup> : B 01 J 13/00, 13/16; C 09 D 1/00; C 09 J 1/00; C 01 G 1/02

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 20.09.91.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 26.03.93 Bulletin 93/12.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE-POULENC CHIMIE — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Chatry Murielle, Henry Marc, In Martin  
et Sanchez Clément.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Rhone-Poulenc Chimie Fabre  
Madeleine-France.

⑤4 Solutions colloïdales concentrées de particules monocristallines non agrégées d'oxydes de métaux, leur  
procédé de préparation et leur application à l'obtention de films.

⑤7 Solutions colloïdales concentrées dans un solvant  
non-aqueux de particules monocristallines non agrégées  
de diamètre hydrodynamique de 2 à 10 nm, d'oxydes de  
métaux M des groupes 1b à 7b, 8 et lanthanides, à l'état  
complexé par un ligand susceptible de complexer lesdits  
métaux sous forme d'alcoxydes notamment.

Ces solutions sont obtenues par complexation par le li-  
gand de l'alcoxyde de métal M en milieu solvant non-  
aqueux, hydrolyse et polycondensation à l'aide d'un acide  
fort et chauffage.

Utilisation de ces solutions à l'obtention de films d'oxy-  
des.

FR 2 681 534 - A1



**Solutions colloïdales concentrées de particules monocristallines  
non agrégées d'oxydes de métaux, leur procédé de préparation  
et leur application à l'obtention de films**

5

10

La présente invention a pour objet des solutions colloïdales concentrées de particules monocristallines non agrégées d'oxydes de métaux de préférence tétravalents, leur procédé de préparation à partir notamment d'alcoxydes desdits métaux et leur application à l'obtention de films pour la protection de surfaces ou l'élaboration de couches optiques.

15

Il s'agit de solutions colloïdales concentrées de particules monocristallines non agrégées de métaux de préférence tétravalents, solutions caractérisées en ce qu'elles sont constituées :

20

- de 1 à 30 %, de préférence de 10 à 20 % de leur poids de particules monocristallines non agrégées de diamètre hydrodynamique de l'ordre de 2 à 10 nm, de préférence de l'ordre de 2 à 4 nm, d'oxydes de métaux M des groupes 1 b à 7 b, 8 et lanthanides de la classification périodique, à l'état complexé par un ligand susceptible de complexer lesdits métaux M sous forme de leurs dérivés de formule (I) hydrolysables et polycondensables

25



30

formule où M a la définition ci-dessus, n représente la valence dudit métal M et où les radicaux y sont semblables ou différents et représentent les groupes

. -OR où R est un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C18, de préférence en C1-C4, ou phényle

35

. -X où X est un halogène, du chlore de préférence

. -O-C-R où R est un radical alkyle linéaire ou ramifié en

$$\begin{array}{c} || \\ O \end{array}$$

C1-C18, de préférence en C1-C4, ou phényle

. = O

le nombre de radicaux  $-O-C-R$  ou  $= O$  étant toujours inférieur à  
 $\frac{1}{6}$

la valence du métal M ; il est de préférence de 1 ou 2 suivant la nature du métal.

5 - dans un solvant non-aqueux.

Parmi les métaux M on peut citer notamment les métaux tétravalents tels que Zr, Ti, Hf, Ta, Ce IV ...

10 Ceux-ci sont présents dans les composés de formule (I) notamment sous la forme d'alcoxydes tels que qu'ethoxydes, propoxydes ...

Parmi les ligands on peut citer les dérivés présentant au moins un groupement fonctionnel du type radical carboxyle,  $\beta$  dicarbonyle,  $\alpha$  ou  $\beta$  / hydroxycarboxyle, structure cetoester, cetoamine, diol ...

15 On peut mentionner à titre d'exemple l'acetylacetone, l'acide mandélique, l'acide salicylique ...

Des types particuliers de ligand peuvent être constitués par des ligands "monomères" présentant au moins un groupement fonctionnel éthyléniquement insaturé susceptible de polymériser par voie radicalaire.

20 A titre d'exemples de ligands "monomères" on peut citer l'acéto acétoxyethylméthacrylate, l' $\alpha$  hydroxyméthacrylate de méthyle, l'acide méthacrylamino-4 ou -5 salicylique, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'allylacetylacetone, l'acétoacétate d'allyle ...

25 Ledit solvant non-aqueux est par exemple un alcool aliphatique en C1-C5 (éthanol, propanol, butanol...), un solvant polaire tétrahydro - furanne, diméthylformamide, carbonate de propylène... un solvant aromatique (toluène, benzène....), aliphatique (cyclohexane ...).

Lesdites solutions colloïdales faisant l'objet de l'invention peuvent être préparées selon un procédé caractérisé en ce que :

30 1) on réalise la complexation en milieu solvant non-aqueux dudit composé de formule (I) par un ligand dudit composé de formule (I), le rapport molaire ligand/M étant de l'ordre de 0,4 à 1,5, de préférence de l'ordre de 0,8 à 1,2.

35 2) on réalise l'hydrolyse et la polycondensation du complexe formé à l'aide d'une solution aqueuse d'un acide fort se dissociant complètement dans l'eau, soluble dans le milieu et non complexant du composé de formule (I).

. le rapport molaire eau/M étant de l'ordre de 5 à 200, de préférence de l'ordre de 10 à 15.

. le rapport molaire acide/M étant de l'ordre de 0,2 à 1, de préférence de l'ordre de 0,7 à 1.

5           3) on chauffe le polycondensat obtenu à une température de l'ordre de 20 à 80°C, de préférence de l'ordre de 60 à 80°C, jusqu'à cristallisation des particules de polycondensat.

10           L'opération de complexation est favorablement réalisée à température ambiante avec une concentration de composé de formule I dans le solvant de l'ordre de 0,1 à 2 moles de métal/litre, de préférence de l'ordre de 1 mole de métal/litre.

Des exemples de composé de formule I, de ligand et de solvant non-aqueux ont déjà été mentionnés ci-dessus.

15           L'opération d'hydrolyse-polycondensation est favorablement réalisée à une température de l'ordre de 20°C ; elle dure généralement de l'ordre d'une heure ; on obtient un sol de particules amorphes d'oxydes métalliques dont la surface est protégée par les complexants.

Comme exemple d'acide on peut citer l'acide paratoluenesulfonique, l'acide trifluoroacétique, l'acide triflique ....

20           La présence d'un acide fort se dissociant complètement dans l'eau et dont l'anion n'est pas complexant du dérivé de formule (I) est indispensable ; il a été en effet constaté qu'en l'absence d'un tel acide, la solution colloïdale obtenue après chauffage est constituée de particules d'oxydes amorphes et non de particules d'oxydes cristallines.

25           Le sol transparent obtenu après hydrolyse-polycondensation en milieu acide fort est ensuite chauffé jusqu'à formation de monocristaux non agrégés, présentant un diamètre hydrodynamique de l'ordre de 2 à 10 nm, de préférence de l'ordre de 2 à 4 nm.

30           L'opération de chauffage dure généralement de l'ordre de 1 heure à 24 heures.

Une variante particulièrement intéressante du procédé consiste à réaliser les étapes d'hydrolyse-polycondensation et de chauffage simultanément ou quasi-simultanément.

35           Les solutions colloïdales concentrées de particules cristallines non-agrégées d'oxydes de métaux faisant l'objet de l'invention peuvent être utilisées pour l'obtention de films d'oxydes pour :

- la protection de surface par revêtements (protection refractaire ou hydrophobe, passivation des aciers ...)

- l'élaboration de couches optiques anti-reflets.

5 - l'élaboration de couches de porosité contrôlée pour l'élaboration de films à variation ou gradient d'indice de réfraction.

La présente invention a également pour objet les sols ou gels de polymères mixtes organiques-inorganiques obtenus par polymérisation organique à une température de l'ordre de 20 à 100°C en présence d'un amorceur susceptible de se dissocier par voie thermique ou photochimique  
10 en radicaux libres, des solutions colloïdales concentrées de particules monocristallines non agrégées ci-dessus décrites obtenues en mettant en oeuvre comme ligand un ligand "monomère".

Le milieu de polymérisation organique peut en outre renfermer de 0 à 99,5 %, de préférence de 0 à 75 % d'au moins un comonomère  
15 copolymérisable, exprimé par rapport au poids total de monomères (ligand monomère + comonomères).

La température de polymérisation organique est choisie en fonction du type d'amorceur et de la température de dissociation de ce dernier.

La quantité d'amorceur mise en oeuvre peut être de l'ordre de 0,1 à  
20 5 % en poids par rapport aux monomères (ligand monomère + comonomères), de préférence de l'ordre de 1 à 2 %.

Parmi les amorceurs pouvant être mis en oeuvre on peut citer :

25 - les azonitriles, comme le 2,2' - azobis(isobutyronitrile), le 1,1' - azobis(cyclohexane -1-carbonitrile)...

- les peroxydes organiques tels que le peroxyde d'acetylcyclohexane sulfonyle, le peroxydicarbonate de bis (2 - éthylhexyle), le peroxydicarbonate de diisopropyle, le peroxyde de bis (2,4 - dichloro benzoyle), le perpivalate de t-butyle, le peroxyde de benzoyle, le  
30 peroxyde de lauroyle, le peroxyde d'octanoyle, le 1,1 dit-butyl peroxy 3,5,5 triméthylcyclohexane, le peroxyde de dicumyle, le peroxydicarbonate d'isopropyle ...

- les photoamorceurs de polymérisation radicalaire, tels que les alcoxyacetophenones, les haloacetophenones, les  $\alpha$  - hydroxy  
35 acétophenones, les éthers de benzoïne, les oximes de benzoyle, les oxydes d'acylphosphines, les composés azoïques du type de ceux mentionnés ci-dessus ...

Si désiré, l'opération de polymérisation organique peut être réalisée en présence de 0 à 5 % en poids par rapport au(x) monomère(s) d'un agent limiteur de chaîne tels que les alkylmercaptans, les hydrocarbures halogénés ...

5 Parmi les comonomères susceptibles de copolymériser avec ledit ligand monomère, on peut citer :

- les monomères vinylaromatiques (styrène, vinyltoluène...)
- les hydroxyalkylesters d'acides  $\alpha$  -  $\beta$  insaturés (acrylates ou méthacrylates d'hydroxyalkyle...)
- 10 - les acides carboxyliques  $\alpha$  -  $\beta$  insaturés (acide acrylique, méthacrylique ...)
- les esters insaturés/d'acides carboxyliques (acetate de vinyle, propionate de vinyle, versatate de vinyle ...)
- le chlorure de vinyle ou de vinylidène
- 15 - ceux présentant des fonctions nitriles (acrylonitrile ...), amides (acrylamide, méthacrylamide ...)...
- les monomères di ou polyfonctionnels tels que les diènes conjugués (butadiène ...), le divinylbenzène et ses dérivés...

20 Lesdits sols ou gels de polymères mixtes organiques-inorganiques peuvent avantageusement être utilisés comme matériaux d'interface ou d'adhésion entre un matériau céramique et un matériau polymère organique.

Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif et ne peuvent être considérés comme une limite de l'esprit de l'invention.

25 Exemple 1 :

On prépare un complexe de n-propoxyde de zirconium en mettant en présence :

- 30
- 2,65 ml d'acétylacétone (acac),
  - 11 ml de propanol,
  - 10 ml d'une solution à 70 % en poids de tetra n-propoxyde de zirconium dans le n-propanol,
- 35 ce qui correspond

. aux concentrations molaires  $[Zr] = 1,05 \text{ M}$

$[acac] = 1,08 \text{ M}$

- la protection de surface par revêtements (protection refractaire ou hydrophobe, passivation des aciers ...)

- l'élaboration de couches optiques anti-reflets.

5 - l'élaboration de couches de porosité contrôlée pour l'élaboration de films à variation ou gradient d'indice de réfraction.

La présente invention a également pour objet les sols ou gels de polymères mixtes organiques-inorganiques obtenus par polymérisation organique à une température de l'ordre de 20 à 100°C en présence d'un  
10 amorceur susceptible de se dissocier par voie thermique ou photochimique en radicaux libres, des solutions colloïdales concentrées de particules monocristallines non agrégées ci-dessus décrites obtenues en mettant en oeuvre comme ligand un ligand "monomère".

Le milieu de polymérisation organique peut en outre renfermer de 0 à 99,5 % de préférence de 0 à 75 % d'au moins un comonomère  
15 copolymérisable, exprimé par rapport au poids total de monomères (ligand monomère + comonomères).

La température de polymérisation organique est choisie en fonction du type d'amorceur et de la température de dissociation de ce dernier.

La quantité d'amorceur mise en oeuvre peut être de l'ordre de 0,1 à  
20 5 % en poids par rapport aux monomères (ligand monomère + comonomères), de préférence de l'ordre de 1 à 2 %.

Parmi les amorceurs pouvant être mis en oeuvre on peut citer :

25 - les azonitriles, comme le 2,2' - azobis(isobutyronitrile), le 1,1' - azobis(cyclohexane -1-carbonitrile)...

- les peroxydes organiques tels que le peroxyde d'acetylcyclohexane sulfonyle, le peroxydicarbonate de bis (2 - éthylhexyle), le peroxydicarbonate de diisopropyle, le peroxyde de bis (2,4 - dichloro benzoyle), le perpivalate de t-butyle, le peroxyde de benzoyle, le  
30 peroxyde de lauroyle, le peroxyde d'octanoyle, le 1,1 dit-butyl peroxy 3,5,5 triméthylcyclohexane, le peroxyde de dicumyle, le peroxydicarbonate d'isopropyle ...

- les photoamorceurs de polymérisation radicalaire, tels que les alcoxyacetophenones, les haloacetophenones, les  $\alpha$  - hydroxy  
35 acétophenones, les éthers de benzoïne, les oximes de benzoyle, les oxydes d'acylphosphines, les composés azoïques du type de ceux mentionnés ci-dessus ...



Si désiré, l'opération de polymérisation organique peut être réalisée en présence de 0 à 5 % en poids par rapport au(x) monomère(s) d'un agent limiteur de chaîne tels que les alkylmercaptans, les hydrocarbures halogénés ...

5 Parmi les comonomères susceptibles de copolymériser avec ledit ligand monomère, on peut citer :

- les monomères vinylaromatiques (styrène, vinyltoluène...)
- les hydroxyalkylesters d'acides  $\alpha$  -  $\beta$  insaturés (acrylates ou méthacrylates d'hydroxyalkyle...)
- 10 - les acides carboxyliques  $\alpha$  -  $\beta$  insaturés (acide acrylique, méthacrylique ...)
- les esters insaturés/d'acides carboxyliques (acetate de vinyle, propionate de vinyle, versatate de vinyle ...)
- le chlorure de vinyle ou de vinylidène
- 15 - ceux présentant des fonctions nitriles (acrylonitrile ...), amides (acrylamide, méthacrylamide ...)...
- les monomères di ou polyfonctionnels tels que les diènes conjugués (butadiène ...), le divinylbenzène et ses dérivés... .

Lesdits sols ou gels de polymères mixtes organiques-inorganiques  
20 peuvent avantageusement être utilisés comme matériaux d'interface ou d'adhésion entre un matériau céramique et un matériau polymère organique.

Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif et ne peuvent être considérés comme une limite de l'esprit de l'invention.

25 Exemple 1 :

On prépare un complexe de n-propoxyde de zirconium en mettant en présence :

- 30
- 2,65 ml d'acétylacétone (acac),
  - 11 ml de propanol,
  - 10 ml d'une solution à 70 % en poids de tetra n-propoxyde de zirconium dans le n-propanol,
- 35 ce qui correspond

. aux concentrations molaires  $[Zr] = 1,05 \text{ M}$

$[acac] = 1,08 \text{ M}$

. à un rapport molaire  $\text{acac/Zr} = 1,032$

La solution obtenue est hydrolysée et polycondensée à l'aide d'une solution d'acide paratoluenesulfonique (APTS) en concentration variable ; la quantité d'eau présente correspond à un rapport molaire  $\text{H}_2\text{O/Zr}$  de 10.

Le sol obtenu est chauffé à différentes températures pendant une heure.

On obtient un sol contenant 11 % de son poids de particules cristallisées non - agrégées dont le diamètre hydrodynamique déterminé par diffusion quasi-élastique de la lumière figure au tableau I.

TABLEAU I

$\text{H}^+ / \text{Zr}$	Diamètre hydrodynamique (nm) des particules après chauffage à			
	22°C	43°C	60°C	80°C
0,18	5	3	3	5
0,54	3	3	4	3
0,72	3	3	4	3
0,82	3	3	4	4
1,09	3	3	4	4

L'état cristallin du produit est confirmé par diagramme de Debye-Scherrer et par la présence de plans réticulaires visibles par étude en M.E.T (Microscopie électronique à transmission).

La non - agrégation des particules est confirmée par l'étude comparée des tailles mesurées par diffusion quasi-élastique de la lumière et celles mesurées par M.E.T.

Exemple 2

On répète l'opération décrite à l'exemple 1 en mettant en oeuvre les différents réactifs selon les conditions suivantes

5

[n-propoxyde de Zr] = 1,97 M                      acac/Zr = 0,37

[acac] = 0,70 M

10

[propanol] = 5,02 M                      propanol/Zr = 2,1

[eau] = 20 M

15

H<sup>+</sup>/Zr = 0,7

20

On obtient après 1 heure de chauffage à 60°C, un sol de particules mono cristallines non - agrégées présentant un diamètre hydrodynamique de 6 nm ; sa concentration en poids de particules monocristallines est de 20 %.

Exemple 3

25

On répète l'opération décrite à l'exemple 1 en mettant en oeuvre du n-propoxyde de Zr pur (au lieu d'une solution dans le propanol), selon les conditions suivantes :

30

[n-propoxyde de Zr] = 2,48 M                      acac/Zr = 0,43

[acac] = 1,07 M

[propanol] = 1,45 M

propanol/Zr = 0,58

35

[eau] = 25 M

$H^+/Zr = 0,7$

5

On obtient après 1 heure de chauffage à 60°C, un sol de particules monocristallines non - agrégées.

Exemple comparatif

10

On répète l'opération décrite à l'exemple 1, en réalisant l'hydrolyse et la polycondensation en l'absence d'APTS.

On constate qu'après chauffage le sol obtenu est constitué de particules amorphes.

15

20

25

30

35

## REVENDICATIONS

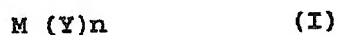
5

1) - Solutions colloïdales concentrées de particules monocristallines non agrégées de métaux, solutions caractérisées en ce qu'elles sont constituées :

10

- de 1 à 30 % de leur poids de particules monocristallines non agrégées de diamètre hydrodynamique de l'ordre de 2 à 10 nm, d'oxydes de métaux M des groupes 1 b à 7 b, 8 et lanthanides de la classification périodique, à l'état complexé par un ligand susceptible de complexer lesdits métaux M sous forme de leurs dérivés de formule (I) hydrolysables et polycondensables :

15



20

formule ou M a la définition ci-dessus, n représente la valence dudit métal M et où les radicaux y sont semblables ou différents et représentent les groupes :

25

. -OR où R est un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C18 ou phényle,

. -X où X est un halogène,

. -O-C-R où R est un radical alkyle linéaire ou ramifié en

C1-C18 ou phényle,

30

, = O

le nombre de radicaux O-C-R ou = O étant toujours inférieur à

la valence du métal M,

35

- dans un solvant non aqueux.

2) - Solutions colloïdales selon la revendication 1 caractérisées en ce que le dérivé de formule I est un ethoxyde ou propoxyde de Zr, Ti, Hf, Ta, CeIV.

3) - Solutions colloïdales selon la revendication 1 ou 2 caractérisées en ce que ledit ligand présente au moins un radical carboxyle,  $\beta$  dicarbonyle,  $\alpha$  ou  $\beta$  hydroxycarboxyle, ou une structure cetoester, cetoamine, ou diol.

5

4) - Solutions colloïdales selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisées en ce que ledit ligand est l'acetylacetone, l'acide mandélique, l'acide salicylique.

10

5) - Solutions colloïdales selon la revendication 3 caractérisées en ce que ledit ligand est un ligand "monomère" présentant au moins un groupement fonctionnel éthyléniquement insaturé susceptible de polymériser par voie radicalaire.

15

6) - Solutions colloïdales selon la revendication 5 caractérisées en ce que le ligand "monomère" est l'acétoacétoxyethylméthacrylate, l' $\alpha$  hydroxyméthacrylate de méthyle, l'acide méthacrylamino -4' ou -5 salicylique, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'allylacetylacetone, l'acétoacétate d'allyle.

20

7) - Solutions colloïdales selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisées en ce que le solvant non aqueux est un alcool aliphatique en  $C_1 - C_5$ , un solvant polaire, un solvant aromatique ou aliphatique.

25

8) - Procédé de préparation de solutions colloïdales faisant l'objet de la revendication 1, caractérisé en ce que :

30

1) on réalise la complexation en milieu solvant non-aqueux dudit dérivé de formule (I) par un ligand dudit dérivé de formule (I), le rapport molaire ligand/M étant de l'ordre de 0,4 à 1,5.

35

2) on réalise l'hydrolyse et la polycondensation du complexe formé à l'aide d'une solution aqueuse d'un acide fort se dissociant complètement dans l'eau, soluble dans le milieu et non complexant du composé de formule (I).

. le rapport molaire eau/M étant de l'ordre de 5 à 200.

. le rapport molaire acide/M étant de l'ordre de 0,2 à 1.

3) on chauffe le polycondensat obtenu à une température de l'ordre de 20 à 80°C jusqu'à cristallisation des particules de polycondensat.

5 9) - Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que le dérivé de formule I est un ethoxyde ou propoxyde de Zr, Ti, Hf, Ta, CeIV.

10 10) - Procédé selon la revendication 8 ou 9 caractérisé en ce que ledit ligand présente au moins un radical carboxyle,  $\beta$  dicarbonyle,  $\alpha$  ou  $\beta$  hydroxycarboxyle, ou une structure cetoester, cetoamine, ou diol.

11) - Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10 caractérisé en ce que ledit ligand est l'acétylacétone, l'acide mandélique, l'acide salicylique.

15 12) - Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que ledit ligand est un ligand "monomère" présentant au moins un groupement fonctionnel éthyléniquement insaturé susceptible de polymériser par voie radicalaire.

20 13) - Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce que ledit ligand "monomère" est l'acétoacétoxyethylméthacrylate, l' $\alpha$  hydroxyméthacrylate de méthyle, l'acide méthacrylamino -4 ou -5 salicylique, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'allylacétylacétone, l'acétoacétate d'allyle ...

25 14) - Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 13 caractérisé en ce que le solvant non aqueux est un alcool aliphatique en C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>, un solvant polaire, un solvant aromatique ou aliphatique.

30 15) - Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 14 caractérisé en ce que l'opération de complexation est réalisée à température ambiante avec une concentration de dérivé de formule I dans le solvant de l'ordre de 0,1 à 2 moles de métal/litre.

35 16) - Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 15 caractérisé en ce que l'acide fort mis en oeuvre pour réaliser l'hydrolyse et la polycondensation est l'acide paratoluenesulfonique, l'acide trifluoroacétique, l'acide triflique.

17) - Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 16 caractérisé en ce les étapes d'hydrolyse-polycondensation et de chauffage sont réalisées simultanément ou quasi-simultanément.

5 18) - Sols ou gels de polymères mixtes organiques-inorganiques obtenus par polymérisation organique à une température de l'ordre de 20 à 100°C en présence d'un amorceur susceptible de se dissocier par voie thermique ou photochimique en radicaux libres, des solutions colloïdales concentrées de particules monocristallines non agrégées faisant l'objet  
10 de la revendication 5 ou 6, solutions colloïdales renfermant en outre de 0 à 99,5 % d'au moins un comonomère copolymérisable, exprimé par rapport au poids total de monomères.

15 19) - Sols ou gels de polymères mixtes selon la revendication 18 caractérisés en ce que la quantité d'amorceur mise en oeuvre est de l'ordre de 0,1 à 5 % en poids par rapport aux monomères.

20 20) - Utilisation des solutions colloïdales faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour l'obtention des films d'oxydes.

21) - Utilisation des sols ou gels de polymères mixtes faisant l'objet de la revendication 18 ou 19 comme matériaux d'interface ou d'adhésion entre un matériau céramique et un matériau polymère organique.

25

30

35



REPUBLIQUE FRANÇAISE

2681534

N° d'enregistrement  
national

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FR 9111633  
FA 463385

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	DATABASE WPIL, accession no. 88-343169 [48], Derwent Publications Ltd, Londres, GB; & JP-A-63 257 132 (FURUKAWA ELECTRIC CO.) * Résumé *	1,2,4,8 ,9,11
X	DATABASE WPIL, accession no. 91-270203 [37], Derwent Publications Ltd, Londres, GB; & JP-A-03 177 304 (TOSHIBA K.K.) * Résumé *	1,4,8, 11
A	DATABASE WPIL, accession no. 87-352126 [50], Derwent Publications Ltd, Londres, GB; & JP-A-62 255 438 (FUJI KAGAKU KOGYO) * Résumé *	1,4,8, 11
A	US-A-4 060 511 (SINCLAIR et al.) * Colonne 3, lignes 13-68; colonne 4, lignes 1-18; colonne 7, lignes 60-68; colonne 8, lignes 30-40 *	1,18
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		B 01 J
Date d'achèvement de la recherche 17-06-1992		Examinateur KERRES P.M.G.
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'un moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

EPO FORM 150 03.82 (P0413)